UEBER EINIGE NEUE DERIVATE

DER

SEBACINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

ERNST KLIE

AUS ADELEBSEN.

PROV. HANNOVER.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0067

SEINEM

THEUREN VATER

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

Verfasser.

In letzterer Zeit ist im hiesigen Laboratorium eingehend über Sebacinsäure und ein zweifachbromirtes Derivat derselben gearbeitet worden.[1]) Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus habe ich diese Arbeiten weiter fortgeführt.

Da bis heute über die Structur der Sebacinsäure so gut wie Nichts Näheres bekannt ist, z. B. noch nicht einmal die Frage erledigt ist, ob in ihr ein einfacher, geradlinig angeordneter Kohlenstoffkern zu constatiren ist, so habe ich zugleich einige Untersuchungen vorgenommen in der Hoffnung, damit der Lösung dieser Frage näher treten zu können.

---

[1]) Ueber Sebacinsäure und Bibromsebacinsäure. Dissertation von Steinkauler. Freiburg 1886. — Claus & Steinkauler, Berl. Ber. XX, p. 2882.

Die erste Reaction, die ich zum Versuch brachte, war die Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung. Ich hoffte dadurch die beiden Carboxylgruppen weg zu oxydiren und vielleicht durch zwei Bromatome zu ersetzen. Mehrere Versuche, die dies bezweckten, zeigten jedoch, dass die Säure durch dieses Oxydationsmittel nicht angegriffen wird, sondern völlig intakt bleibt.

Auf diesem Wege war also Nichts zu erreichen.

Ich versuchte nun zum Ziele zu gelangen, indem ich nach der Methode von A. W. Hofmann verfuhr, die derselbe beim Abbau höherer Fettsäuren angewendet hat, und hoffte, falls ich hiernach die beiden endständigen Carboxylgruppen beseitigen könnte, die Säure völlig nach dieser Methode abzubauen, d. h. auf Verbindungen zurückzuführen, die einen geringeren Kohlenstoffatomgehalt haben, als die Sebacinsäure.

Ehe ich jedoch zur Darlegung dieser Versuche selbst übergehe, seien zunächst einige Worte über die Methode des Abbaues höherer Fettsäuren nach A. W. Hofmann vorausgeschickt.

Der Abbau kohlenstoffreicherer Säuren nach der Methode von A. W. Hofmann beruht auf der Oxydation des Säureamides mit Brom in alkalischer Lösung. Man erhält hierbei eine Reihe neuer Körper, nämlich das Amin der nächst niederen Reihe, das Nitril mit einem Kohlenstoffatome weniger, den gemischten Harnstoff mit dem Säureradikal derselben und dem Alkoholradikal der nächst niederen Reihe. Die Verhältnisse, um einen dieser Körper in vorwiegendem Maasse zu erhalten, sind folgende:

1 Molekül Brom auf 1 Molekül Amid für Amin, 1 Molekül Brom auf 2 Moleküle Amid für Harnstoff, 3 Moleküle Brom auf 1 Molekül Amid für Nitrilbildung bei Anwendung der zur Reaktion nötigen Menge Alkali. Nach dieser Darlegung ist nun das Verfahren, eine höhere Säure abzubauen, auf das Bestimmteste gegeben. Man gelangt zu dem gewünschten Ziel, wenn man nach einander die Säure in den Aether, diesen in das Amid, letzteres in den Harnstoff und dann in das Amin der nächst niederen Reihe verwandelt. Das Amin wird ferner in das Nitril mit demselben Kohlenstoffgehalt übergeführt, um aus diesem wieder das Amid, den Harnstoff und das kohlenstoffärmere Amin zu gewinnen u. s. w.

Hiernach führte ich nun zuerst die Sebacinsäure in den Methylester über, indem ich die freie Säure in Methylalkohol löste und in die Lösung trockenes Salzsäuregas so lange einleitete, bis dasselbe nicht mehr absorbirt wurde. Nachdem die Lösung dann 24 Stunden in einem festverschlossenen Gefässe gestanden hatte, wurde dieselbe in viel Wasser gegossen, wodurch sich der Sebacinsäure-Methylester als ein braunes Oel sofort abschied, das nach einiger Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrte, welche durch Abpressen zwischen Fliesspapier leicht von den anhaftenden Verunreinigungen zu trennen war.

Der reine Sebacinsäure-Methylester ist eine weisse, krystallinische Substanz, deren Schmelzpunkt bei 38° C liegt.

Um aus dem Sebacinsäure-Methylester das Amid dieser Säure zu erhalten, wurde derselbe mit concentriertem Ammoniak andauernd geschüttelt, wobei die Umwandlung in diese Verbindung sofort erfolgte. Das Amid ist ein weisses, körniges Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 210° C. liegt.

Durch Oxydation des Amides mit Brom in alkalischer Lösung versuchte ich nun die beiden Kohlenstoffatome der Carboxylgruppen unter Bildung eines Harnstoffes fort zu oxydiren und so zu einer um 2 Kohlenstoffatome ärmeren Verbindung zu gelangen. Zu diesem Zwecke verfuhr ich nach der vorher entwickelten Methode und brachte auf 1 Molekül Amid 4 Moleküle Brom nebst 8 Molekülen Kaliumhydroxyd zur Einwirkung. Der Verlauf der Reaktion sollte dann nach der Gleichung

$$CO(NH_2) - CH_2 - C_6H_{12} - CH_2 CO(NH_2) + 8\,KOH + 4\,Br = CH_2(NH_2) \; C_6H_{12} \; CH_2(NH_2) + 4\,H_2O + 4\,KBr + 2\,K_2CO_3$$

stattfinden.

Die Ausführung der Oxydation geschah dann in folgender Weise: Zu der berechneten Menge Brom und Sebacinsäure-Amid wurde, nachdem beide zusammen zu einem krystallinischen Brei vereinigt waren, die dem Brom entsprechende Menge Natronlauge in fünfprozentiger Lösung hinzugegeben. Nachdem die Masse stark durcheinander geschüttelt worden war, wurde durch das Gemenge Wasserdampf geleitet, um die Harnstoffbildung zu vollenden. Alsdann wurde das Produkt, welches einen sehr starken Geruch nach Acetamid hatte, auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht und der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen. Hierdurch gingen alle anorganischen Salze, welche entstanden, in Lösung, während die organische Substanz ungelöst zurückblieb. Die anorganischen Salze bestanden in Bromkalium und kohlensaurem Kali, ein Zeichen, dass eine Oxydation der organischen Verbindung durch Brom und Natronlauge erfolgt war. Die geringen Mengen organischer Substanz, welche in kaltem Wasser unlöslich waren, erwiesen sich als Sebacinsäure, was darauf hindeutete, dass neben der Oxydation zugleich eine Verseifung des Amides erfolgt war.

Um eine Verseifung zu verhüten, wurde ein zweiter Versuch derart eingerichtet, dass zuerst das Brom mit der Natronlauge zusammengebracht und dann sofort die

berechnete Menge Säureamid nachgegeben wurde. Das erhaltene Resultat war jedoch dasselbe wie das, was sich bei dem ersten Versuche ergeben.

Ein dritter Oxydationsversuch hatte den Zweck durch entsprechende Mengen von Brom und Natronlauge eine völlige Verbrennung des Amides zu bewirken. Es wurde hierbei so verfahren, dass bei der ersten Oxydation genau die berechneten Mengen Amid, Brom und Natronlauge auf einander zur Einwirkung kamen, was bei Anwendung von 5 gr. Amid, 8 gr. Brom und 8 gr. Natronlauge beträgt. Nach Verlauf der Reaction wurde eine auf 4 gr. Amid berechnete Menge Brom und Natronlauge nachgegeben u. s. w., so dass nach jedesmaliger Beendigung der Reaktion eine auf ein Gramm Amid weniger als vorher berechnete Menge Brom und Natronlauge zur Einwirkung gelangten. Das Resultat war eine grosse Menge kohlensauren Natrons neben Bromnatrium und Spuren von organischer Substanz, die sich als Sebacinsäure erwies.

Bei allen diesen Versuchen trat stets der Geruch von Acetamid in sehr starker Weise auf, und es scheint, dass bei diesen Oxydationen sich entweder wirklich Acetamid oder ein dem Acetamid ähnlicher Körper bildet. Es war mir jedoch nicht möglich, aus der Masse ein Produkt zu isoliren, welches diesen Geruch repräsentirte.

Somit war also deutlich bewiesen, dass zweibasische Säuren, auch selbst wenn sie eine derartige Structur haben, wie dieselbe bei der zweibasischen Sebacinsäure angenommen wird, nicht nach der von A. W. Hofmann angegebenen Methode abgebaut werden können, sondern dass sie sich bei der Oxydation ihres Amides mit Brom und Natronlauge weitergehend zersetzen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus unternahm ich, da der Abbau der Sebacinsäure nicht zu dem gewünschten Resultate geführt hatte, nun die nähere Untersuchung der von Claus und Steinkauler aus der Bibromsebacinsäure dargestellten Oxysäuren und suchte dann im weiteren Verlauf der Arbeit das Verhalten dieser Säuren gegen Phosphorpentachlorid festzustellen.

Zur Darstellung der Säuren verfuhr ich ganz nach der von Claus und Steinkauler angegebenen Weise, indem ich aus der Sebacinsäure zuerst das Bibromprodukt darstellte und aus diesem dann die beiden Bromatome unter Bildung der betreffenden Oxysäuren eliminirte.

Oxysebacëinsäure.

$C_{10}\ H_{16}\ O_5$.

Eine etwa 80 cc. haltende Glasröhre wurde mit 8 gr. Sebacinsäure und 5—$5^1/_2$ cc. Brom beschickt und 3 Stunden lang auf 160—170° C. erhitzt. Der dann in der Röhre vorhandene Druck war ein sehr starker und presste beim Oeffnen der ersteren gewöhnlich einen Teil des gebildeten öligen Produktes aus der Capillaröffnung der Röhre heraus. Der in der Röhre zurück bleibende Teil des Bibromproduktes wurde nun mit Wasser im Wasserbade erwärmt, wodurch das zähe Öl dünnflüssig wurde und so auch leicht aus der Röhre zu entfernen war. Um die Bromwasserstoffsäure und das überflüssige Brom zu verjagen, wurde die Masse mit Wasser auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln einige Zeit erwärmt und dann bis zum Erkalten sich selbst überlassen. Nachdem die ölige Masse krystallinisch erstarrt war, wurde sie, um dieselbe von dem ihr stets anhängenden, klebrigen Öle zu befreien, auf porösen Thonplatten abgepresst, hierdurch wurde nach einigen Stunden ein weisses, krystallinisches Produkt gewonnen, das zur weiteren Reinigung in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure aus dieser Lösung wieder ausgefällt wurde. Die so erhaltene Bibromsebacinsäure krystallisiert in schönen, langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 115° C. (uncorr.) liegt.

Um aus dieser zweifach gebromten Säure nun die ungesättigte Oxysäure darzustellen, wurde auf folgende Art weiter verfahren.

Die Bibromsebacinsäure wurde in absolutem Alkohol gelöst und durch Fällen mit alkoholischer Natronlauge das Natronsalz dieser Säure dargestellt.

Dieses als sandig krystallinischer Niederschlag erhaltene Salz wurde nun mit Wasser solange gekocht, bis eine Probe der Lösung beim Ansäuren mit Salzsäure keine Ausscheidung von Bibromsebacinsäure mehr ergab. War dies der Fall, so wurde die Lösung zur Trockene eingedampft, und nachdem dem Verdunstungsrückstande durch Trocknen über Schwefelsäure auch die letzte Spur der anhaftenden Feuchtigkeit genommen war, wurde derselbe mit absolutem Alkohol aufgenommen, wodurch die erhaltene Oxysebacëinsäure in Lösung ging, während das entstandene Bromnatrium im Rückstande blieb.

Aus dieser Lösung wurde nun durch Fällen mit alkoholischer Natronlauge das Natronsalz der Oxysebacëinsäure dargestellt, welches durch Fällen seiner wässrigen Lösung mit Bleiacetat in das Bleisalz übergeführt wurde. Durch Zerlegen dieses Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff endlich wurde dann die freie Oxysebacëinsäure erhalten, welche aus dem Filtrate vom Schwefelblei, nachdem dasselbe auf dem Wasserbade hinreichend eingedampft, in einer weissen, körnig krystallinischen Masse sich ausschied.

Um die auf diese Weise von Claus und Steinkauler erhaltene ungesättigte Oxysebacëinsäure, welche die Zusammensetzung

$$C_{10}H_{15}(OH)O_4$$

hat, näher zu charakterisieren, stellte ich folgende Verbindungen dar:

Neutrales oxysebacëinsaures Kalium:

$K_2 C_{10} H_{14} O_5$.

Ich erhielt dieses Salz, indem ich die alkoholische Lösung der Oxysebacëinsäure mit alkoholischer Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzte, wobei dieses Salz sofort als weisser, sandiger Niederschlag ausfiel. Dasselbe wurde sofort abfiltrirt und mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen, bis der ablaufende Alkohol nicht mehr alkalisch reagirte.

Dieses Salz, das kein Krystallwasser enthält, ist sehr hygroskopisch und zerfliesst schon nach einiger Zeit an der Luft zu einem dicken Brei, wobei die weisse Farbe in eine graue übergeht.

Eine Analyse des Salzes ergab folgende Daten:

0,3815 gr. des bei 160° C. getrockneten Salzes lieferten 0,2215 gr. K_2SO_4

= 0,0992 gr. K = 26,0% K.

Die Formel:

$K_2 C_{10} H_{14} O_5$

fordert 25,7% K.

Saures oxysebacëinsaures Kalium:

$HK\,C_{10}H_{14}O_5$.

Die Darstellung dieses sauren Salzes war die, dass das neutrale Kaliumsalz in Wasser gelöst und die berechnete Menge freier Säure der Lösung zugesetzt wurde. Nach dem Erkalten der auf dem Wasserbade eingeengten Lösung schied sich dann das Salz als weisse, körnige Masse, die durch Abpressen zwischen Fliesspapier von den anhaftenden Verunreinigungen befreit wurde, aus.

Dieses Salz, welches dem neutralen Kaliumsalze dieser Säure an Farbe völlig gleicht, ist weniger hygroskopisch als dieses. Nach längerer Zeit jedoch schmilzt es ebenso wie das neutrale Salz durch Wasseraufnahme zu einem grauen Brei zusammen.

Die Analyse des bei 150° C. getrockneten Salzes ergab fogenden Kaliumgehalt:

0,2335 gr. Salz lieferten 0,0800 gr. K_2SO_4
$= 0{,}0358$ gr. K $= 15{,}3\%$ K.

Die Formel:

$KH\,C_{10}H_{14}O_4$

verlangt 15,2% K.

Oxysebacëinsaures Calcium:

$Ca\,C_{10}\,H_{14}\,O_5$.

Kocht man die wässrige Lösung der Oxysebacëinsäure mit kohlensaurem Kalk, so scheidet sich nach dem Eindampfen der von dem überschüssigen kohlensauren Kalk abfiltrirten Lösung das Kalksalz dieser Säure in weissen Blättchen aus. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und enthält kein Krystallwasser.

Der Gehalt an Calcium ergab sich bei der Analyse als folgender:

0,0330 gr. Salz, bei 170° C. getrocknet, lieferten 0,0175 gr. $CaSO_4 = 0{,}0050$ gr. Ca

$= 15{,}2\%$ Ca.

Die Formel:

$Ca\,C_{10}\,H_{14}\,O_5$

verlangt: 15,4% Ca.

Oxysebacëinsaures Baryum:

$Ba\,C_{10}H_{14}O_5 + 1\frac{1}{2}\,H_2O.$

Das Barytsalz wurde analog dem Kalksalz dargestellt. Es hat dieselbe Farbe und besitzt dieselbe Löslichkeit wie das Kalksalz, jedoch enthält es $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

Die Analyse ergab folgende Daten:

0,1805 gr. Salz ergaben beim Trocknen bei 180° C. = 0,0180 gr. H_2O = 6,64% H_2O, entsprechend der Formel

$$Ba\,C_{10}H_{14}O_5 + 1\tfrac{1}{2}\ \text{aqu.}$$

0,1685 gr. wasserfreies Salz ergaben ferner 0,111 gr. $BaSO_4$ = 0,0652 gr. Ba = 38,6% Ba.

Die Formel:

$$Ba\,C_{10}H_{14}O_5$$

verlangt 38,9 % Ba.

Oxysebacëinsaures Kupfer:

$Cu\,C_{10}\,H_{14}\,O_5$.

Die Darstellung dieses Salzes geschah in der Weise, dass die wässrige Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit Kupfervitriollösung versetzt wurde, wobei das Kupfersalz sofort als blauer Niederschlag aus der Lösung herausfiel. Das Salz, welches kein Krystallwasser enthält und in Wasser unlöslich ist, ist, wie aus der Analyse hervorgeht, kein reines Produkt, sondern besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge von saurem und neutralem Salze.

Kupferbestimmung:

0,1840 gr. Salz, bei 180° C. getrocknet, ergaben 00,375 gr. CuO = 00,300 gr. Cu

= 20,5% Cu.

Die Formel:

$Cu\,C_{10}\,H_{14}\,O_5$

verlangt 22,7% Cu.

Da es sehr auffallend war, dass aus dem neutralen Kalisalze beim Versetzen mit Kupfervitriollösung ein Kupfersalz ausgefallen, welches aus einem Gemenge von neutralem uud saurem Salze besteht, so wurde die Darstellung des Kupfersalzes, nachdem sich vorher von der Neutralität des zur Anwendung kommenden Kalisalzes überzeugt war, in der angegebenen Weise wiederholt. Das Analysenresultat von diesem Salze war jedoch das nämliche, wie das, welches sich beim ersten Salze ergeben hatte.

Oxysebacëinsaures Silber:

$Ag_2 C_{10} H_{14} O_5$.

Dieses Salz entsteht ebenso wie das Kupfersalz beim Versetzen der wässrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit einer Lösung von salpetersaurem Silber. Dasselbe verliert durch Einwirkung des Lichtes bald seine weisse Farbe und zersetzt sich. Es enthält ebenfalls kein Krystallwasser und besteht nach der Analyse gleichfalls aus einem Gemenge von saurem und neutralem Salz. Auch dieses Salz ist wie das Kupfersalz in Wasser unlöslich.

Silberbestimmung:

0,1615 gr. Salz, bei 180° C. getrocknet, ergaben 0,0735 gr. Ag = 44,1% Ag.

Die Formel:

$Ag_2 C_{10} H_{14} O_5$

verlangt 50,2% Ag.

Dass beim Versetzen der wässrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes der Oxysebacëinsäure mit Silbernitratlösung nicht immer und unter jeder Bedingung ein Gemenge von neutralem und saurem Silbersalz der Oxysebacëinsäure ausfällt, sondern auch ein völlig neutrales Salz ausfallen kann, das zeigt die Verbrennung des Silbersalzes, welche mit einer andern Portion des Salzes ausgeführt wurde, als der, wovon eine Silberbestimmung gemacht war.

Verbrennung des Silbersalzes:

0,226 gr. Silbersalz ergaben 0,226 gr. CO_2 = 27,7% C.
und 0,075 gr. H_2O = 3,7% H.

Vergleicht man hiermit die für die Formel $Ag_2C_{10}H_{14}O_5$ verlangten Zahlen mit den gefundenen, so stimmen dieselben wie folgt überein:

Berechnet:	Gefunden:
C = 27,9%.	C = 27,7%.
H = 3,5%.	H = 3,7%.

Oxysebacëinsäure-Methylester:
$(CH_3)_2\,C_{10}\,H_{14}\,O_5$.

Zur Darstellung des Methylesters wird die freie Säure in Methylalkohol gelöst und durch die Lösung so lange trockenes Salzsäuregas geleitet, bis dasselbe von der Lösung nicht mehr absorbirt wird. Nachdem die Flüssigkeit in einem gut verschlossenen Gefässe 24 Stunden lang sich selbst überlassen worden ist, wird sie in viel Wasser gegossen. Der Ester setzt sich als farbloses Öl am Boden ab und wird durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Äther derselben entnommen.

Die ätherische Lösung wird durch Trocknen über Chlorcalcium von dem anhaftenden Wasser befreit und der Äther an der Luft abgedunstet.

Es hinterbleibt der Methylester der Oxysebacëinsäure als ein braunes, dünnflüssiges Öl, welches durch Einwirkung des Lichtes allmählich braun gefärbt wird, und welches selbst nach Verlauf von mehreren Wochen nicht fest wird. Bei der Destillation erleidet der Ester Zersetzung.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Oxysebacëinsäure:

Chlorsebacëinsäure.

Bringt man auf eine Hydroxylverbindung Phosphorpentachlorid zur Einwirkung, so wird nach der Regel die Hydroxylgruppe aus der Verbindung unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Salzsäure herausgenommen und ein Chloratom an ihre Stelle gesetzt. In der Oxysebacëinsäure sind nun 3 Hydroxylgruppen vorhanden, welche also auf diese Weise alle drei durch Chloratome bei Einwirkung von 3 Molekülen Phosphorpentachlorid ersetzbar sind. Es ist demnach zunächst das Chlorid der gechlorten Sebacëinsäure nach der Gleichung zu erwarten:

$$C_8H_{13}(OH)_3(COOH)_2 + 3PCl_5 = C_8H_{13}Cl(COCl)_2 + 3POCl_3 + 3HCl.$$

Aus diesem Chlorsebacëinsäurechlorid sind voraussichtlich nun durch Kochen mit Wasser oder mit verdünnter Natriumcarbonatlösung die zwei in die Carboxylgruppen eingeführten Chloratome herausnehmbar, und werden wieder durch Hydroxyl ersetzt, während das dritte Chloratom bei diesen Reactionen nicht angegriffen wird, so dass als Produkt die ungesättigte Chlorsebacëinsäure zu erwarten ist. Demgemäss verfuhr ich nun auch zur Darstellung dieser Säure in folgender Weise:

In einem Fraktionskolben mit vorgelegtem U-Rohr wurden unter Erwärmen in einem Ölbade auf 130—140° C. die berechnete Menge Säure und Phosphorpentachlorid (1 Molekül Säure : 3 Molekülen Phosphorpentachlorid) auf einander zur Einwirkung gebracht. Die Reaction verlief sehr glatt, indem beide Teile mit einander verschmolzen und das sich bildende Phosphoroxychlorid und Salzsäuregas überdestillirten. Als nach geraumer Zeit kein Phosphoroxychlorid mehr überdestillirte, wurde der Fraktionskolben aus dem Ölbade entfernt, das erhaltene Produkt mit Chloroform und kaltem Wasser geschüttelt, in einen Scheidetrichter gebracht und zur Klärung der Flüssigkeit einige Zeit sich selbst überlassen. Hierauf wurde das in dem Chloroform gelöste Chlorid von der überstehenden, Phosphorsäure und Salzsäure enthaltenden Wasserschicht getrennt und über Chlorcalcium getrocknet.

Nach Verjagung des Chloroforms blieb alsdann das Chlorsebacëinsäurechlorid als ein mehr oder minder dunkel gefärbtes dickflüssiges Öl zurück: Dasselbe ist in Äther, Chloroform, Benzol und absolutem Alkohol löslich, scheidet sich jedoch aus keinem dieser Lösungsmittel krystallinisch aus.

Zur Überführung des Chlorides in die betreffende Säure wurde dasselbe längere Zeit mit kohlensaurer Natronlösung stark gekocht bis es vollkommen gelöst war, und alsdann aus der Lösung des gebildeten Natronsalzes die Säure mit verdünnter Salpetersäure in Freiheit gesetzt. Nach dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade wurden dann durch Trocknen

über concentrirter Schwefelsäure die letzten Spuren von anhaftender Feuchtigkeit entfernt und der erhaltene Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, wodurch die freie Säure in Lösung ging, während die gebildeten anorganischen Salze ungelöst zurückblieben.

Beim Verdunsten des Alkohols bleibt die

Chlorsebacëinsäure

als ein dickflüssiges Oel zurück, welches in Chloroform leicht, in Aether dagegen schwer löslich ist. Da die freie ölige Säure zu den folgenden Untersuchungen sich wenig eignete, so wurden die meisten darzustellenden Verbindungen direct aus dem Natronsalze dieser Säure dargestellt.

Neutrales chlorsebacëinsaures Natrium:

$Na_2 C_{10} H_{13} Cl O_4$.

Die Darstellung dieses Salzes geschah ganz wie die des neutralen oxysebacëinsauren Kaliums aus der alkoholischen Lösung der Chlorsebacëinsäure durch Versetzen derselben mit alkoholischer Natronlösung. Das in Form von weissen Flocken ausfallende Salz enthält kein Krystallwasser, und ist so hygroskopisch, dass es an der Luft bald zu einem grauen Brei zusammenschmilzt, der sich in Wasser sehr leicht völlig auflöst.

Eine Analyse des bei 150° C. getrockneten Salzes ergab folgende Daten:

0,1645 gr. Salz lieferten 0,084 gr. $Na_2 SO_4 = 16{,}5\,\%$ Na.

Die Formel:

$Na_2 C_{10} H_{13} Cl O_4$

verlangt 16,51 % Na.

Neutrales chlorsebacëinsaures Kalium:

$K_2 C_{10} H_{13} Cl O_4$.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Chlorsebacëinsäure mit alkoholischer Kaliumlösung fällt das Kaliumsalz dieser gechlorten Säure sofort als ein weisser, flockiger Niederschlag aus der alkoholischen Lösung aus. Derselbe besitzt dieselben Eigenschaften wie das Natriumsalz der Chlorsebacëinsäure, ist sehr hygroskopisch und enthält ebenfalls kein Krystallwasser.

Chlorsebacëinsaures Calcium:

$Ca\,C_{10}\,H_{13}\,Cl\,O_4$.

Zur Bildung dieses Salzes wurde die alkoholische Lösung der Säure mit Wasser und kohlensaurem Kalk andauernd gekocht, die Lösung dann durch Filtration von dem überschüssigen Kalk getrennt und auf dem Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten und weiteren Verdunsten der Lösung schied sich das Salz dann in Form von weissen Täfelchen ab. Dieselben enthalten kein Krystallwasser und sind in Wasser nicht schwer löslich.

Der Calciumgehalt des bei 150° C. getrockneten Salzes war folgender:

0,052 gr. Salz ergaben 0,024 gr. $Ca\,SO_4 = 0{,}007$ gr. $Ca = 13{,}4\,\%$ Ca.

Nach der Formel:

$Ca\,C_{10}\,H_{13}\,Cl\,O_4$

berechnet sich derselbe auf:

$13{,}4\,\%$ Ca.

Chlorsebacëinsaures Barium:

$Ba\ C_{10}\ H_{13}\ Cl\ O_4$.

Es entsteht dieses Salz auf dieselbe Weise wie das Calciumsalz durch Kochen der alkoholischen Lösung der Chlorsebacëinsäure mit kohlensaurem Baryt und Wasser. Das Salz ist von weisser Farbe, enthält kein Krystallwasser und ist in Wasser etwas schwerer löslich als das vorher angeführte Calciumsalz.

Eine Analyse des bei 150° C. getrockneten Salzes lieferte folgendes Resultat:

0,089 gr. Salz ergaben 0,0475 gr. $BaSO_4$ = 0,03 gr. Ba = 33,7 % Ba.

Die Formel:

$Ba\ C_{10}\ H_{13}\ Cl\ O_4$

verlangt 34,4 % Ba.

Neutrales chlorsebacëinsaures Silber:

$Ag_2 C_{10} H_{13} Cl O_4$.

Versetzt man die wässrige Lösung des neutralen chlorsebacëinsauren Natriums mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, so scheidet sich das Silbersalz dieser Säure sofort als ein weisser, käsiger Niederschlag aus. Derselbe zersetzt sich durch Einwirkung des Lichtes sehr leicht und ist in Wasser nur spurenweis löslich. Ausserdem enthält das lufttrockene Salz kein Krystallwasser.

Eine Analyse, welche auf die Weise gemacht wurde, dass eine abgewogene Menge des Salzes mit Salpetersäure zerlegt und das in der Lösung als salpetersaures Silber enthaltene Silber als Chlorsilber mit Salzsäure ausgeschieden wurde, ergab den Silbergehalt dieses Salzes wie folgt:

0,190 gr. Salz ergaben 0,1206 gr. AgCl. = 0,091 gr. Ag. = 47,8 % Ag.

Die Formel:

$Ag_2 C_{10} H_{13} Cl O_4$

verlangt: 48,0 % Ag.

Verbrennung des Silbersalzes.

0,1420 gr. Salz, enthaltend 0,0682 gr. Ag = 48,0 % Ag, lieferten 0,140 gr. CO_2 = 0,0381 gr. C = 26,7 % C und 0,034 gr. H_2O = 0,0038 gr. H = 2,67 % H.

Eine vergleichende Zusammenstellung liefert also folgendes Resultat:

Gefunden:	Berechnet
C = 26,7 %.	C = 26,8 %.
H = 2,67 %.	H = 2,67 %.

Chlorsebacëinsaures Blei:

$Pb\ C_{10}\ H_{13}\ Cl\ O_4$.

Analog der Darstellungsweise des Silbersalzes war auch die des Bleisalzes durch Versetzen der wässrigen Lösung des neutralen Natronsalzes mit essigsaurer Bleilösung. Dieses Salz besitzt eine weisse Farbe, ist in Wasser unlöslich und enthält ebenfalls kein Krystallwasser.

Eine Bleibestimmung lieferte folgenden Bleigehalt:

0,1790 gr. Salz ergaben 0,125 gr. $Pb\ SO_4 = 0{,}085$ gr. $Pb = 46{,}35\,\%$ Pb.

Die Formel:

$$Pb\ C_{10}\ H_{13}\ Cl\ O_4$$

verlangt 46,3 % Pb.

Amid der Chlorsebacëinsäure:
$C_8 H_{13} Cl. (CONH_2)_2$.

Leitet man in die ätherische Lösung des Chlorsebacëinsäurechlorides trockenes Ammoniakgas, so fällt das Amid dieser Säure als ein feinkörniger Niederschlag zusammen mit Chlorammonium aus der Lösung aus. Zur Trennung des Salmiaks von der Amidverbindung wird der Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, in welchem sich der Salmiak löst, während das in Wasser unlösliche Amid als feinkörnige, weisse Masse auf dem Filter zurückbleibt, die in Alkohol und Äther löslich ist und den Schmelzpunkt 205° C. (uncorr.) zeigt.

Aethylester der Chlorsebacëinsäure:

$(C_2 H_5)_2 C_{10} H_{13} Cl O_4$.

Die Darstellung dieses Esters geschah in derselben Weise wie die des Esters der Oxysebacëinsäure. In die absolute alkoholische Lösung der Chlorsebacëinssäure wurde Salzsäuregas so lange eingeleitet, bis dasselbe von der Lösung nicht mehr absorbirt wurde. Hierauf wurde die Flüssigkeit in einer fest verschlossenen Flasche 24 Stunden sich selbst überlassen und dann in Wasser gegossen. Der abgeschiedene Ester wurde von dieser Lösung durch Ausschütteln mit Äther getrennt, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und der Äther durch Abdunsten verjagt. Der Ester ist ein hellgelb gefärbtes, dünnflüssiges Öl von angenehmen Geruch, wird jedoch durch Einwirkung des Lichtes gebräunt und ist nicht unzersetzt destillirbar.

Reduction der Chlorsebacëinsäure zu Sebacinsäure:

Durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff in alkalischer Lösung auf die Chlorsebacëinsäure versuchte ich, das Chloratom unter Eintritt von 3 Wasserstoffatomen und Aufhebung der doppelten Bindung zu eliminiren, um zu meinem ursprünglichen Ausgangsmaterial, der Sebacinsäure, zurück zu gelangen. Ich verfuhr dabei auf folgende Weise:

Das Natronsalz der gechlorten Säure wurde in Wasser gelöst und in die Lösung unter häufigem Umschütteln Natriumamalgam eingetragen. Das Umschütteln hatte den Zweck, den sich entwickelnden Wasserstoff im status nascens, bevor 2 Atome desselben sich zu einem Molekül vereinigt, auf die Säure zur Einwirkung zu bringen. War die Wasserstoffentwicklung unterbrochen, so wurde, nachdem zuvor die Natronlauge mit einigen Tropfen Salpetersäure neutralisirt war, wieder Natriumamalgam nachgegeben und so eine stetige Wasserstoffentwicklung unterhalten. Nach 5 Wochen etwa wurde diese Reaction unterbrochen und zur Untersuchung des entstandenen Produktes geschritten. Die Lösung wurde zu diesem Zwecke, nachdem durch Salpetersäure die freie Säure aus dem Natronsalze abgeschieden war, auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht und dann wurden durch längeres Stehen über concentrirter Schwefelsäure auch die letzten Spuren von anhaftender Feuchtigkeit entfernt.

Zur Trennung der freien Säure wurde dann der trockene Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen,

wodurch die organische Substanz in Lösung ging während die anorganischen Salze zurückblieben. Zur Bestimmung, ob die Reduction der Chlorsebacëinsäure zu Sebacinsäure erfolgt war, wurde durch Kochen der alkoholischen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk und Wasser das Kalksalz der erhaltenen Säure dargestellt und von demselben eine quantitative Bestimmung des Kalkes ausgeführt. Der Kalkgehalt des Salzes war für die gechlorte Sebacëinsäure zu gross, für die Sebacinsäure dagegen, dem Endprodukte der Reduction, zu gering. Hieraus ging also hervor, dass das Chloratom noch nicht überall aus der Verbindung eliminirt war (was auch ein qualitativer Chlornachweis darthat), und dass somit die Reduction zu frühzeitig unterbrochen war.

Das Chloratom ist also in dieser Verbindung beweglich und wird durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff in alkalischer Lösung durch Wasserstoff ersetzt, indem zugleich die ungesättigte Säure unter Aufhebung der doppelten Bindung und Addition zweier weiterer Wasserstoffatome in die gesättigte Dicarbonsäure, die Sebacinsäure, übergeführt wird.

Dioxysebacinsäure:
$C_{10} H_{16} (OH)_2 O_4$.

Die Darstellung der Dioxysebacinsäure, welche der Weinsäure ganz analog gebaut ist, geschah nach der von Claus und Steinkauler angegebenen Weise aus der Bibromsebacinsäure.

1 Molekül Bibromsebacinsäure wurde mit 2 Molekülen frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser in einem Kolben zum lebhaften Sieden erhitzt, wobei eine starke Kohlensäureentwicklung stattfand. War diese Entwicklung beendigt, so wurde die Flüssigkeit filtrirt und durch Schwefelwasserstoff das in der Lösung etwa enthaltene Silber als Schwefelsilber ausgeschieden und die Lösung auf dem Wasserbade stark eingeengt.

Beim Erkalten der Lösung scheidet sich dann die Dioxysebacinsäure in Form von kleinen, weissen, körnigen Warzen aus der Lösung aus. Die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge wurde weiter eingedampft und nach hinreichender Concentration über Schwefelsäure gestellt. Aus dieser Lösung schieden sich nicht mehr weisse Krystalle von Dioxysebacinsäure aus, sondern die Lösung trocknet zu einem dickflüssigen Öle ein, welches, wie aus der Analyse hervorging, zum weit grössten Teil ebenfalls Dioxysebacinsäure ist. Aus dieser erhaltenen öligen Modifikation der Dioxysebacinsäure wurde zum Nachweis der Constitution dieser Säure das Kaliumsalz dargestellt und in demselben der Kaliumgehalt bestimmt.

Neutrales Dioxysebacinsaures Kalium:

$K_2\,C_{10}\,H_{14}\,(OH)_2\,O_4$.

Wie schon vorher angegeben, wurde zur Darstellung dieses Salzes die ölige Modification der Dioxysebacinsäure verwendet und wurde das dickflüssige Öl zu diesem Zwecke in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit alkoholischer Kalilauge versetzt, wobei das Kaliumsalz als weisser, käsiger Niederschlag aus der Lösung ausfiel. Dasselbe ist hygroskopisch, in Wasser sehr leicht löslich und enthält kein Krystallwasser.

Eine Analyse ergab folgenden Kaliumgehalt:

0,0875 gr. Salz, bei 150° C. getrocknet, lieferten 0,0475 gr. $K_2\,SO_4 = 0{,}0213$ gr. K = 24,34 % K.

Die Formel:

$K_2\,C_{10}\,H_{14}\,(OH)_2\,O_4$

verlangt 25,1 % K.

Es geht hieraus deutlich hervor, dass der grösste Teil des oben erwähnten öligen Produktes aus Dioxysebacinsäure besteht, nur repräsentirt dieselbe die Form einer anderen Modifikation.

Saures dioxysebacinsaures Kalium:

$$K\,C_{10}\,H_{15}\,(OH)_2\,O_4.$$

Dieses saure Salz wurde, wie das der Oxysebacëinsäure, durch Hinzufügen der berechneten Menge freier Säure zu dem neutralen Kaliumsalz erhalten. Es scheidet sich erst beim fast völligen Eindampfen der Lösung in Form von weissen, krystallinischen Körnern aus, welche durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der anhaftenden Verunreinigung befreit werden. Das Salz ist in Wasser löslich und enthält kein Krystallwasser.

Die Analyse ergab folgenden Kaliumgehalt:

0,138 gr. Salz, bei 150° C. getrocknet, lieferten 0,0430 gr. $K_2\,SO_4$ = 0,0193 gr. K = 13.9%

Die Formel:

$$K\,C_{10}\,H_{15}\,(OH)_2\,O_4$$

verlangt 14,2% K.

Dioxysebacinsaures Calcium:

$Ca\ C_{10}\ H_{14}\ (OH)_2O_4$.

Die weisse krystallinische Dioxysebacinsäure wurde mit kohlensauren Kalk längere Zeit andauernd gekocht, die Lösung von dem überschüssigen kohlensauren Kalk durch Filtration getrennt und diese selbst dann auf dem Wasserbade stark eingeengt. Hierbei scheidet sich das Caliumsalz der Dioxysebacinsäure in Form von weissen Blättchen aus der Lösung aus. Dieselben sind in Wasser löslich und enthalten kein Krystallwasser.

Analyse:

0,0775 gr. des bei 160° C. getrockneten Salzes ergaben 0,0360 gr. $Ca\ SO_4 = 0{,}0110$ gr. $Ca = 14{,}1$ % Ca.

Die Formel:

$Ca\ C_{10}\ H_{14}\ (OH)_2\ O_4$

verlangt 14,5 % Ca.

Dioxysebacinsaures Baryum:

$Ba\,C_{10}\,H_{14}\,(OH)_2\,O_4$.

Die Darstellung dieses Salzes, zu der die andere Modifikation der Dioxysäure, das dickflüssige Öl, verwandt wurde, war ganz analog der des Calciumsalzes. Die dickflüssige Säure wurde in warmem Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt andauernd gekocht und das Filtrat vom überschüssigen Baryt auf dem Wasserbade eingeengt. Das sich aus diesem Filtrate ausscheidende Salz hat die Form von weissen Täfelchen, ist in Wasser löslich und enthält kein Krystallwasser.

Der Barytgehalt stellt sich nach der Analyse wie folgt:

0,145 gr. des bei 160° C. getrockneten Salzes ergaben 0,0885 gr. $Ba\,SO_4$ = 0,0510 gr. Ba = 35,9 % Ba.

Die Formel:

$Ba\,C_{10}\,H_{14}\,(OH)_2\,O_4$

verlangt 36,5 % Ba.

Dioxysebacinsaures Kupfer:

$Cu\,C_{10}\,H_{14}\,(OH)_2\,O_4$.

Das neutrale Kaliumsalz wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Kupfervitriollösung versetzt, wodurch das Kupfersalz der Dioxysäure sofort als ein blauer flockiger Niederschlag aus der Lösung herausfiel. Das Salz besteht aus einem Gemenge von saurem und neutralem Salz, wie aus nachstehender Analyse hervorgeht, so dass es mir auch hier nicht gelungen, ein reines neutrales Kupfersalz darzustellen. Es enthält dieses Gemenge beider Salze kein Krystallwasser und ist in Wasser spurenweis löslich.

Eine Kupferbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2465 gr. Salz, bei 160° C. getrocknet, ergaben 0,052 gr. Cu O = 0,041 gr. Cu = 16,6 % Cu.

Die Formel:

$Cu\,C_{10}\,H_{14}\,(OH)_2\,O_4$

verlangt 21,3 % Cu.

Dioxysebacinsaures Silber:

$Ag_2 C_{10} H_{14} (OH)_2 O_4$.

Die Darstellungsweise dieses Salzes ist ganz analog der des Kupfersalzes durch Fällen der neutralen Kaliumsalzlösung mit einer Lösung von salpetersaurem Silber. Das als weisse Flocken ausfallende Salz zersetzt sich bald durch Einwirkung des Lichtes. Es enthält kein Krystallwasser und ist in Wasser spurenweis löslich. Es besteht ebenfalls aus einem Gemenge von neutralem und saurem Salze, was aus der Analyse desselben hervorgeht.

Analyse:

0,2375 gr. des bei 160° C. getrockneten Salzes ergaben 0,089 gr. Ag = 37,4 % Ag.

Das neutrale Salz, welches nach der Formel

$Ag_2 C_{10} H_{14} (OH)_2 O_4$

zusammengesetzt ist, verlangt 48,2 % Ag.

Das saure Salz dagegen, welches nach der Formel

$Ag C_{10} H_{15} (OH)_2 O_4$

zusammengesetzt ist, verlangt nur 31,6 % Ag.

Äthylester der Dioxysebacinsäure:

$(C_2 H_3)_2 C_{10} H_{14} (OH)_2 O_4$.

Bei der Darstellung des Ester dieser Säure wurde genau so verfahren wie bei dem der Oxysebacëinsäure und der Chlorsebacëinsäure. Der Ester ist ein hellbraunes dünnflüssiges Oel, welches sich jedoch durch Einwirkung des Lichtes allmählich dunkler färbt und nicht unzersetzlich destillirbar ist.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Dioxysebacinsäure.

Nach der allgemeinen Regel über Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydroxylgruppen ist zu erwarten, dass 4 Moleküle des Phosphorpentachlorides mit den 4 Hydroxylgruppen der Dioxysebacinsäure in Umsetzung treten, wodurch dann zunächst ein Tetrachlorid der Dioxysebacinsäure resultiren würde, welches durch Kochen mit verdünnter Natriumcarbonatlösung in die zweifach gechlorte Sebacinsäure überführbar wäre. Es könnte sich jedoch auch ein Chloratom in der Kette zusammen mit einem Wasserstoffatom unter Bildung von Salzsäure abspalten, wodurch dann das Säurechlorid der ungesättigten Chlorsebacëinsäure entstehen würde, wie solches sich schon beim Behandeln der Oxysebacëinsäure mit Phosphorpentachlorid ergeben hat. Beim Behandeln der Dioxysebacinsäure mit Phosphorpentachlorid lag daher die Möglichkeit vor, entweder zu einer zweifach gechlorten Sebacinsäure, oder wieder zu derselben ungesättigten Chlorsebacëinsäure zu gelangen, wie solche schon aus der Oxysebacëinsäure hervorgegangen.

Claus und Steinkauler hatten freilich schon nachgewiesen, dass die Dioxysebacinsäure, über ihren bei 130° C. liegenden Schmelzpunkt erhitzt, an Gewicht verliere und die Ansicht ausgesprochen, dass diese Gewichtsabnahme zugleich mit einer Zersetzung der Säure verbunden sei. Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Säure, welche eine Temperatur von 130—140° C. erfor-

derte, musste somit die Steinkaulersche Ansicht ihre Bestätigung finden oder im anderen Falle eine der vorher erwähnten gechlorten Säuren resultiren.

Ich verfuhr bei der Behandlung dieser Säure mit Phosphorpentachlorid ganz genau so, wie ich dies bei der Darstellung der Chlorsebacëinsänre aus der Oxysebacëinsäure dargethan habe. Das Chlorsäurechlorid, welches ich erhielt, wurde durch Kochen mit verdünnter kohlensaurer Natronlösung in die entsprechende Säure übergeführt und aus ihr das Natronsalz dargestellt. Eine Natronbestimmung in diesem Salze ergab den Natrongehalt bedeutend grösser, als derselbe in einer zweifach gechlorten Sebacinsäure oder in der Chlorsebacëinsäure sein müsste. Um die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung zu ermitteln, wurde eine Verbrennung und eine Silberbestimmung von dem aus dem Natronsalze dargestellten Silbersalze geliefert.

Verbrennung des Silbersalzes:

0,256 gr. Silbersalz lieferten:

0,165 gr. CO_2 = 0,045 gr. C. 0,052 gr. H_2O = 0,0057 gr. H.

Das Silbersalz der zweifach gechlorten Sebacinsäure von der Zusammensetzung

$$Ag_2 C_{10} H_{14} Cl_2 O_4$$

verlangt 0,0634 gr. C = 24,76 % C und 0,0074 gr. H = 2,8 % H.

Während die gefundenen Zahlen für CO_2 und H_2O auf Kohlenstoff und Wasserstoff in Procenten für diese Säure betragen:

C = 17,5 % und H = 2,2 %

In einer ungesättigten Chlorsebacëinsäure von der Formel:

$$Ag_2\ C_{10}\ H_{18}\ Cl\ O_4$$

würde der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff bei Anwendung von 0,256 gr. Silbersalz betragen:

$$C = 26{,}8\ \%\ \text{und}\ H = 2{,}67\ \%.$$

Silberbestimmung im Silbersalze.

0,211 gr. Silbersalz lieferten 0,1570 gr. Ag Cl = 0,1181 gr. Ag.

Das Silbersalz der zweifach gechlorten Sebacinsäure von der Zusammensetzung:

$$Ag_2\ C_{10}\ H_{14}\ Cl_2\ O_4$$

verlangt 0,0941 gr. Ag. = 44,5 % Ag.

während hiernach berechnet der Silbergehalt in der analysirten Substanz sich auf 55,9 % Ag beläuft.

In dem Silbersalze einer ungesättigten Chlorsebacëinsäure von der Formel:

$$Ag_2\ C_{10}\ H_{18}\ Cl\ O_4$$

würde der Silbergehalt bei Anwendung von 0,211 gr. Substanz 48 % Ag betragen.

Um mich von der Richtigkeit dieser Analysen zu überzeugen, wurden dieselben mit einer andern Portion des Silbersalzes das zu diesem Zwecke neu dargestellt war, wiederholt. Es ergaben sich auch hier ähnliche Daten, wie sie oben angegeben.

Da diese Analysenresultate auf keine der hier etwa entstehen könnenden beiden Säuren stimmten, so war bewiesen, dass sich die Dioxysebacinsäure beim Erhitzen auf 130° C. völlig zersetzt. Und zwar geht diese Zersetzung

wie dies aus einer Bestimmung des Chlorgehaltes in dem erhaltenen Säurechlorid hervorging, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid voran.

Die von Claus und Steinkauler ausgesprochene Ansicht, dass die Dioxysebasinsäure sich oberhalb ihres Schmelzpunktes (130 ° C. uncorr.) zersetzt, findet somit ihre volle Bestätigung.

Vorstehende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Dr. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen in der liebenswürdigsten Weise gewährte Unterstützung hier meinen innigsten Dank auszusprechen.

Adelebsen, im September 1887.

Ernst Klie.